

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-131320

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
C04B 35/16
H01B 3/12
H01P 7/10

(21)Application number : 2002-295903

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 09.10.2002

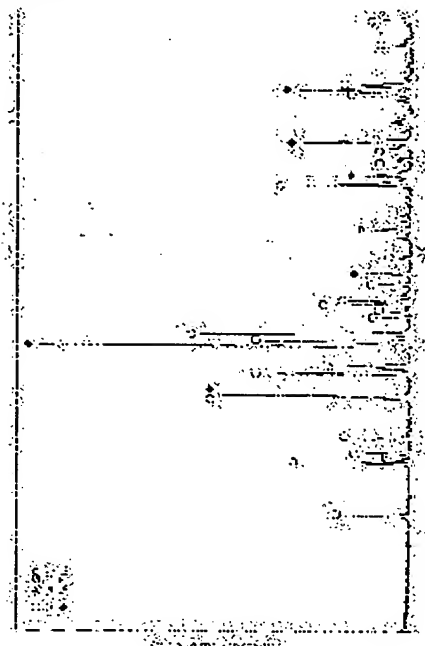
(72)Inventor : IWASHITA KAZUKI
FUKUDA KOICHI
ISHITOBI SHINICHI

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION FOR HIGH-FREQUENCY USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric porcelain composition for high-frequency use with a large $Q \times f_0$ value wherein the relative dielectric constant ϵ_r is adjustable within the range of 8-20 and the absolute value of the temperature coefficient τ_f of the resonant frequency f_0 is easily adjustable within the range of ≤ 30 ppm/ $^{\circ}$ C.

SOLUTION: The dielectric porcelain composition comprises forsterite (Mg_2SiO_4), zinc titanate (Zn_2TiO_4) and calcium titanate (CaTiO_3) and is represented by the formula: $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4-y\text{Zn}_2\text{TiO}_4-z\text{CaTiO}_3$ (wherein $21 < x < 88$; $4 < y < 71$; $4 \leq z \leq 14$; and $x+y+z=100$ (mol%)).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131320

(P2004-131320A)

(43) 公開日 平成16年4月30日 (2004. 4. 30)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/46	C 0 4 B 35/46	C 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/16	H 0 1 B 3/12 3 2 5	4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	H 0 1 B 3/12 3 3 3	5 G 3 0 3
H 0 1 P 7/10	H 0 1 P 7/10	5 J 0 0 6
	C 0 4 B 35/16	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1	O L	(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-295903 (P2002-295903)

(22) 出願日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 岩下 和樹

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 福田 晃一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 石飛 信一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA08 AA16 AA32 GA09

HA09

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高周波用誘電体磁器組成物

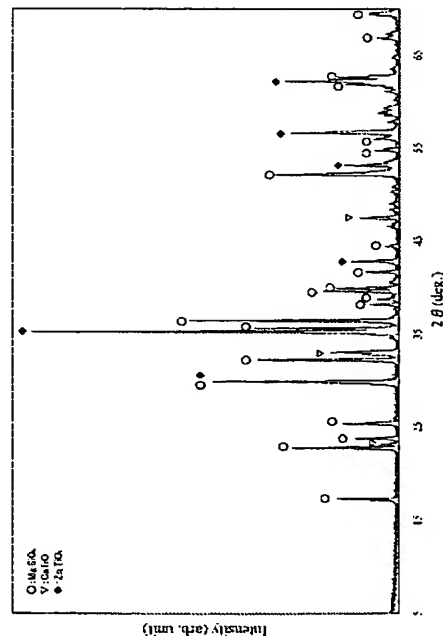
(57) 【要約】

【課題】 比誘電率 ϵ_r が 8 ～ 20 で調整可能であり、 $Q \times f_o$ 値も大きく、さらに共振周波数 f_o の温度係数 τ_f の絶対値が 30 ppm/℃ 以下で調整が容易な高周波用誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 フォルステライト (Mg_2SiO_4)、チタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) およびチタン酸カルシウム ($CaTiO_3$) からなる誘電体磁器組成物であって、組成式 $xMg_2SiO_4 - yZn_2TiO_4 - zCaTiO_3$ で表したときに各成分が、 $21 < x < 88$ 、 $4 < y < 71$ 、 $4 \leq z \leq 14$ 、 $x + y + z = 100$ (mol%) である高周波用誘電体磁器組成物。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォルステライト (Mg_2SiO_4)、チタン酸亜鉛 (Zn_2TiO_4) およびチタン酸カルシウム (CaTiO_3) からなる誘電体磁器組成物であって、組成式 $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - y\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - z\text{CaTiO}_3$ で表したときに各成分が、 $21 < x < 88$ 、 $4 < y < 71$ 、 $4 \leq z \leq 14$ 、 $x + y + z = 100$ (mol%) である高周波用誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、比誘電率 ϵ_r が 8～20 で調整可能であり、高周波領域での Q 値が大きく、さらに共振周波数 f_o の温度係数 τ_f の調整が容易に実現できる高周波用誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、通信網の急激な発展に伴い、通信に使用する周波数が拡大すると同時に、マイクロ波領域やミリ波領域の高周波領域に及んでいる。高周波用の誘電体磁器組成物としては、Q 値が大きく、さらに共振周波数 f_o の温度係数 τ_f の絶対値が小さいことあるいは、所望の値に調整できる材料が求められている。さらに、材料の比誘電率については、比誘電率 ϵ_r が大きくなるほどマイクロ波回路やミリ波回路の大きさを小さくできる。しかし、マイクロ波領域以上の高周波領域に関しては、比誘電率 ϵ_r が大き過ぎると、回路が小さくなりすぎ加工精度が厳しくなり、生産性が低下する。このため、比誘電率 ϵ_r が適度に小さい材料が必要となる。また、使用する周波数によりサイズが変化するために、加工性と小型化の両特性を備えたマイクロ波またはミリ波回路とするためには比誘電率 ϵ_r を調整可能な材料であることが望まれる。

【0003】

従来、Q 値が大きく、さらに共振周波数 f_o の温度係数 τ_f の絶対値が小さい誘電体磁器組成物としては、 $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{WO}_3$ 系材料 (特許文献 1 参照) や、 $\text{MgTiO}_3-\text{CaTiO}_3$ 系材料 (特許文献 2 参照) などが提案されている。しかし、比誘電率 ϵ_r が 15 以上であり、さらに低い誘電率を有する誘電体磁器組成物が求められるとともに、共振周波数の温度係数 τ_f の絶対値が $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 付近の特性を示す組成領域においては、比誘電率 ϵ_r は比較的狭い範囲でしか調整することができない。

【0004】

一方、アルミナ (Al_2O_3)、フォルステライト (Mg_2SiO_4)、コージェライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) などは、優れた Q 値を有し回路基板等に用いられている。しかし、共振周波数の温度係数 τ_f が $-20 \sim -55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であるため、用途が制限されている。

【0005】

さらに、フォルステライト (Mg_2SiO_4) とチタン酸カルシウム (CaTiO_3) を構成成分とする誘電体磁器組成物として、フォルステライト (Mg_2SiO_4)、チタン酸カルシウム (CaTiO_3) およびスピネルからなる磁器組成物 (特許文献 3 参照) が提案されている。しかしながら、この組成では誘電率の温度依存性が制御されることが開示されているものの、誘電率の値や、その制御の可能性については、全く開示されていない。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 6-236708 号公報 (第 11 頁段落番号 (0033)、表 1～8 参照)。

【特許文献 2】

特開平 6-199568 号公報 (第 5 頁段落番号 (0018)、表 1～3 参照)

【特許文献 3】

10

20

30

40

50

特開2000-344571号公報(第2頁段落番号(0006)参照)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題を解消し、比誘電率 ϵ_r が8~20で調整可能であり、 $Q \times f_0$ 値も大きく、さらに共振周波数 f_0 の温度係数 τ_f の絶対値が30ppm/°C以下で調整が容易な高周波用誘電体磁器組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、フォルステライト(Mg_2SiO_4)、チタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)およびチタン酸カルシウム($CaTiO_3$)からなる誘電体磁器組成物であって、組成式 $xMg_2SiO_4 - yZn_2TiO_4 - zCaTiO_3$ で表したときに各成分が、 $21 < x < 88$ 、 $4 < y < 71$ 、 $4 \leq z \leq 14$ 、 $x + y + z = 100$ (mol%)である高周波用誘電体磁器組成物とすることにより、比誘電率 ϵ_r が8~20で調整可能であり、 $Q \times f_0$ 値も大きく、さらに共振周波数 f_0 の温度係数 τ_f の絶対値が30ppm/°C以下で調整が容易な高周波用誘電体磁器組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、フォルステライト(Mg_2SiO_4)、チタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)およびチタン酸カルシウム($CaTiO_3$)からなる誘電体磁器組成物であって、組成式 $xMg_2SiO_4 - yZn_2TiO_4 - zCaTiO_3$ で表したときに各成分が、 $21 < x < 88$ 、 $4 < y < 71$ 、 $4 \leq z \leq 14$ 、 $x + y + z = 100$ (mol%)である高周波用誘電体磁器組成物である。なお、本発明の高周波用誘電体磁器組成物には、これら主要成分以外にも、本発明の目的を損なわない範囲で他成分を含めることが可能である。

【0010】

本発明の高周波用誘電体磁器組成物は、図1のX線回折図が示すようにフォルステライト(Mg_2SiO_4)、チタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)、チタン酸カルシウム($CaTiO_3$)からなる磁器組成物であることが特徴である。また、これら主要成分は、個別に作製したフォルステライト粉末、チタン酸亜鉛粉末とチタン酸カルシウム粉末を配合、焼成するという複雑な工程を用いる必要は無く、各主要成分が目的の組成となるように、原料となる SiO_2 、 MgO 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZnO を秤量、混合、仮焼、粉碎、成形、焼成する工程によって作製した場合にも、目的としない結晶相は析出せず、優れた特性を有する磁器組成物が得られる特徴を有している。

【0011】

本発明における誘電体磁器組成物は、共振周波数 f_0 (GHz)とQ値の積である $Q \times f_0$ 値が例えば30000 (GHz)以上と高い値を示し、誘電損失の小さい磁器を提供することができる。また、本発明における誘電体磁器組成物は共振周波数の温度変化率(τ_f)の絶対値が30ppm/°C以下であり、温度による影響の少ない磁器を提供することができる。

【0012】

本発明における誘電体磁器組成物は、主成分として、フォルステライト(Mg_2SiO_4)と、チタン酸亜鉛(Zn_2TiO_4)と、チタン酸カルシウム($CaTiO_3$)からなる磁器組成物であって、組成式 $xMg_2SiO_4 - yZn_2TiO_4 - zCaTiO_3$ において、 $21 < x < 88$ 、 $4 < y < 71$ 、 $4 \leq z \leq 14$ 、 $x + y + z = 100$ (mol%)で表わすことにより特徴付けられる。

【0013】

本発明における組成の限定理由を説明する。組成式 $xMg_2SiO_4 - yZn_2TiO_4 - zCaTiO_3$ で表わされる誘電体磁器組成物において、 x が21以下ではQ値が小さくなり好ましくない。 x が88以上では共振周波数の温度係数(τ_f)が-30ppm/°Cより小さくなり好ましくない。 y が4以下ではQ値が小さくなり好ましくない。 y が

10

20

30

40

50

71以上では共振周波数の温度係数 (τ_f) が $-30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ より小さくなり好ましくない。 z が4より小さいと共振周波数の温度係数 (τ_f) が $-30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ より小さくなり好ましくない。 z が14を越えると共振周波数の温度係数 (τ_f) が $+30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ より大きくなると共にQ値が小さくなり好ましくない。

【0014】

本発明の高周波用誘電体磁器組成物の好適な製造方法の一例を次に示す。酸化マグネシウム (MgO)、酸化珪素 (SiO_2)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO) から構成される出発原料を所定量ずつ、水、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。続いて、水、アルコール等の溶媒を除去した後、大気雰囲気中にて 1100°C の温度で2時間仮焼する。続いて、水、アルコール等の溶媒と共に湿式粉砕する。続いて、水、アルコールを除去した後、このようにして得られた粉末にポリビニルアルコールの如き有機バインダーおよび水を混合して均質にし、乾燥、粉砕、加圧成形 (圧力 $100 \sim 1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度) する。得られた成型物を空気の如き酸素含有ガス雰囲気下にて $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することにより $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - y\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - z\text{CaTiO}_3$ で表わされる誘電体磁器組成物が得られる。

【0015】

本発明においては、製造方法は上記製造方法に限定されるものではない。例えば、下記のような製造方法でも目的とする磁器組成物が得られる。酸化マグネシウム (MgO) と酸化珪素 (SiO_2) とを $2\text{MgO} - \text{SiO}_2$ となるように秤量し、混合、仮焼して得られるフォルステライト (Mg_2SiO_4) 粉末と、酸化亜鉛 (ZnO) と酸化チタン (TiO_2) とを $2\text{ZnO} - \text{TiO}_2$ となるように秤量し、混合、仮焼して得られるチタン酸マグネシウム (Zn_2TiO_4) 粉末と、炭酸カルシウム (CaCO_3) と酸化チタン (TiO_2) とを $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ となるように秤量し、混合、仮焼して得られるチタン酸カルシウム (CaTiO_3) 粉末とを、所定量ずつ、水、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。続いて、水、アルコールを除去した後、粉砕する。続いて、水、アルコールを除去した後、このようにして得られた粉末にポリビニルアルコールの如き有機バインダーおよび水を混合して均質にし、乾燥、粉砕、加圧成形 (圧力 $100 \sim 1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度) する。得られた成型物を空気の如き酸素含有ガス雰囲気下にて $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することにより $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - y\text{Zn}_2\text{TiO}_4 - z\text{CaTiO}_3$ で表わされる誘電体磁器組成物が得られる。

【0016】

このようにして得られた誘電体磁器組成物は、適当な形状、およびサイズに加工することにより誘電体共振器として利用できる。また、外部に銀や銅などの導体を形成することにより、いわゆる同軸型共振器やこれを利用した同軸型誘電体フィルターなどの高周波部品として利用することも可能である。さらには、板状に加工し、銀や銅などの導体配線を形成することにより、誘電体基板としても利用することができる。

【0017】

本発明の誘電体磁器組成物は、混合、仮焼、粉砕等の工程を経て得られる誘電体粉末をポリビニルブチラル等の樹脂、フタル酸ジブチル等の可塑剤、およびトルエン等の有機溶剤とを混合し、ドクターブレード法等によるシート成形を行い、得られたシートと導体とを積層化、一体焼成することにより、積層誘電体フィルターなどの積層部品や積層誘電体基板としても利用することができる。

【0018】

なお、マグネシウム、珪素、カルシウム、チタン、亜鉛の原料としては、 MgO 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 ZnO の他に、焼成時に酸化物となる硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物、有機金属化合物等を使用することができる。

【0019】

【実施例】

実施例1

Mg_2SiO_4 を $64.5 \text{ mol}\%$ 、 Zn_2TiO_4 を $21.5 \text{ mol}\%$ 、 CaTiO_3

10

20

30

40

50

を14.0mol%となるように、表1に記載の原料粉を所定量（全量として50.00g）を秤量し、原料粉をエタノール、ZrO₂ボールと共にボールミルに入れ、24時間湿式混合した。溶媒を脱媒後、得られた混合粉を1100℃の温度で2時間仮焼した。得られた仮焼粉をエタノール、ZrO₂ボールと共にボールミルに入れ、24時間湿式粉碎した。続いて、水、アルコールを除去した後、このようにして得られた粉末にポリビニルアルコールおよび水を混合して均質にし、乾燥後、直径10mm、厚さ5mmのペレットに成形し、空気雰囲気中、1320℃の温度で2時間焼成した。

【0020】

こうして得られた実施例1の磁器組成物を直径8mm、厚み4mmの大きさに加工した後、誘電共振法によって測定し、共振周波数10～18GHzにおける $Q \times f_0$ 値、比誘電率 ϵ_r 、および共振周波数の温度係数 τ_f を求めた。その結果を表2に示す。

10

【0021】

得られた誘電体磁器組成物についてX線回折を行ったところ、Mg₂SiO₄（フォルステライト）、Zn₂TiO₄（チタン酸亜鉛）、CaTiO₃（チタン酸カルシウム）結晶相から構成されていることが確認された。図1にそのX線回折図を示す。

【0022】

実施例2～20

Mg₂SiO₄、Zn₂TiO₄、CaTiO₃を表1に示した配合量となるように、表1に記載の原料粉を所定量（全量として50.00g）秤量し、実施例1と同一条件で混合、仮焼、粉碎、成形し、空気雰囲気下において、1200℃～1400℃の温度にて2時間焼成して誘電体セラミックスを作製し、実施例1と同様な方法で特性を評価した。その結果を表2に示す。

20

【0023】

比較例1～11

Mg₂SiO₄、Zn₂TiO₄、CaTiO₃を表1に示した配合量となるように、表1に記載の原料粉を所定量（全量として50.00g）秤量し、実施例1と同一条件で混合、仮焼、粉碎、成形し、空気雰囲気下において、1200℃～1400℃の温度にて2時間焼成して誘電体セラミックスを作製し、実施例1と同様な方法で特性を評価した。その結果を表2に示す。

【0024】

【表1】

30

	組成式 (mol%)			原料組成 (mol%)				
	x	Y	z	MgO	SiO ₂	CaCO ₃	TiO ₂	ZnO
実施例1	64.5	21.5	14.0	45.1	22.6	4.9	12.4	15.0
実施例2	81.7	4.3	14.0	57.1	28.6	4.9	6.4	3.0
実施例3	22.0	66.0	12.0	15.3	7.6	4.2	27.1	45.8
実施例4	44.0	44.0	12.0	30.6	15.2	4.2	19.4	30.6
実施例5	66.0	22.0	12.0	45.8	22.9	4.2	11.8	15.3
実施例6	83.6	4.4	12.0	58.1	29.0	4.2	5.7	3.0
実施例7	83.6	4.4	12.0	58.1	29.0	4.2	5.7	3.0
実施例8	22.5	67.5	10.0	15.5	7.8	3.4	26.7	46.6
実施例9	45.0	45.0	10.0	31.0	15.6	3.4	19.0	31.0
実施例10	67.5	22.5	10.0	46.6	23.3	3.4	11.2	15.5
実施例11	85.5	4.5	10.0	59.0	29.5	3.4	5.0	3.1
実施例12	85.5	4.5	10.0	59.0	29.5	3.4	5.0	3.1
実施例13	23.0	69.0	8.0	15.7	7.9	2.7	26.4	47.3
実施例14	46.0	46.0	8.0	31.5	15.8	2.7	18.5	31.5
実施例15	69.0	23.0	8.0	47.3	23.6	2.7	10.6	15.8
実施例16	87.4	4.6	8.0	59.9	29.9	2.7	4.3	3.2
実施例17	23.5	70.5	6.0	16.0	8.0	2.0	26.0	48.0
実施例18	47.0	47.0	6.0	32.0	16.0	2.0	18.0	32.0
実施例19	70.5	23.5	6.0	48.0	24.0	2.0	10.0	16.0
実施例20	48.0	48.0	4.0	32.4	16.2	1.4	17.6	32.4
比較例1	77.9	4.1	18.0	55.3	27.6	6.4	7.8	2.9
比較例2	80.4	1.6	18.0	57.0	28.5	6.4	7.0	1.1
比較例3	21.0	63.0	16.0	14.8	7.4	5.6	27.8	44.4
比較例4	42.0	42.0	16.0	29.6	14.8	5.6	20.4	29.6
比較例5	63.0	21.0	16.0	44.4	22.2	5.6	13.0	14.8
比較例6	79.8	4.2	16.0	56.2	28.1	5.6	7.1	3.0
比較例7	89.3	4.7	6.0	60.8	30.4	2.0	3.6	3.2
比較例8	24.0	72.0	4.0	16.2	8.1	1.4	25.7	48.6
比較例9	91.2	4.8	4.0	61.6	30.8	1.4	3.0	3.2
比較例10	93.1	4.9	2.0	62.5	31.2	0.7	2.3	3.3
比較例11	73.5	24.5	2.0	49.3	24.7	0.7	8.9	16.4

【0025】

【表2】

10

20

30

	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τf (ppm/°C)
実施例1	12.7	49000	25
実施例2	10.9	44000	28
実施例3	18.6	54000	26
実施例4	15.2	49000	30
実施例5	11.9	55000	9
実施例6	10.0	55000	-7
実施例7	10.0	79000	-7
実施例8	17.7	61000	10
実施例9	14.4	55000	20
実施例10	11.3	58000	9
実施例11	9.4	81000	-16
実施例12	9.4	63000	-14
実施例13	16.5	65000	0
実施例14	13.2	61000	10
実施例15	10.8	64000	-2
実施例16	9.0	96000	-27
実施例17	15.7	75000	-21
実施例18	12.1	72000	-12
実施例19	9.6	78000	-25
実施例20	11.0	79000	-24
比較例1	17.4	12000	79
比較例2	17.2	14000	73
比較例3	20.8	26000	83
比較例4	17.3	27000	78
比較例5	13.4	28000	45
比較例6	11.0	23000	59
比較例7	8.1	123000	-42
比較例8	14.9	80000	-39
比較例9	7.3	130000	-43
比較例10	7.1	139000	-44
比較例11	7.9	85000	-39

10

20

【0026】

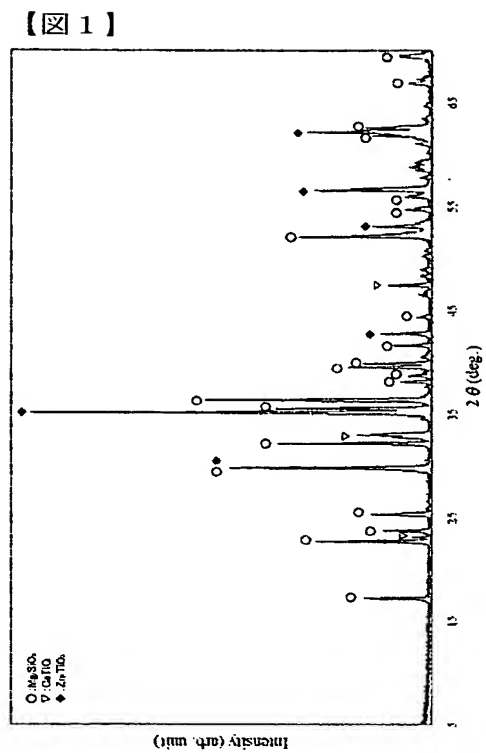
30

【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率 ϵ_r が 8 ～ 20 で調整可能であり、 $Q \times f$ の値も大きく、さらに共振周波数 f_0 の温度係数 τ_f の絶対値が 30 ppm/°C 以下で調整が容易な高周波用誘電体磁器組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の誘電体磁器組成物のX線回折図である。



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA11 AA26 AA30 BA09 GA02
5G303 AA01 AA02 AA04 AB06 AB08 AB11 BA12 CA01 CB06 CB17
CB30 CB35 CB38
5J006 HC07